Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

2.3.3. ТАРА, ПОСУДА, УПАКОВКА, ОБОРУДОВАНИЕ И ДРУГИЕ ВИДЫ ПРОДУКЦИИ, КОНТАКТИРУЮЩИЕ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола

Методические указания МУК 2.3.3.052—96

Издание официальное

Госкомсанэпиднадзор России
Москва•1996

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.237я8
С18

С18 **Санитарно**-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола: Методические указания.—М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996.—33 с.

ISBN 5—7508—0048—2

1. Разработаны: Московским научно-исследовательским институтом гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (Хамидулин Р. С., Чубарова А. А., Воронель Т. Г., Румянцева Л. А.); Научно-практическим центром гигиенической экспертизы Госкомсанэпиднадзора России (Кочергина Л. Л.).

2. Утверждены и введены в действие Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России – заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 15 марта 1996 г.

3. Введены взамен «Инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами», утвержденной Минздравом СССР 2 февраля 1971 г., № 880—71, в части санитарно-химических исследований изделий из полистирола и сополимеров стирола.

ББК 51.237я8

ISBN 5—7508—0048—2 ©Госкомсанэпиднадзор России

Содержание

1. Область применения 4

2. Нормативные ссылки 4

3. Гигиенические требования к изделиям из полистирола и сополимеров стирола, предназначенным для контакта с пищевыми продуктами 5

4. Порядок представления образцов на гигиеническое исследование 6

5. Подготовка образцов к исследованию 7

6. Порядок проведения и объем исследований 9

7. Оценка полученных данных 11

8. Химические исследования вытяжек 12

8.1. Спектрофотометрический метод определения стирола в модельных средах, имитирующих пищевые продукты (вода, 2 %-ный раствор уксусной кислоты, 0,3 %-ный раствор молочной кислоты) . 12

8.2. Спектрофотометрический метод определения стирола, акрилонитрила и метилметакрилата в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом или с метилметакрилатом 14

8.3. Спектрофотометрический метод определения стирола в пищевых продуктах (молоко, кефир, творог и другие молочные продукты, плавленые сыры, сливочное и подсолнечное масло, различные жиры, мясо, рыба, фруктовые соки) 16

8.4. Определение стирола в пищевых продуктах методом газожидкостной хроматографии 18

8.5. Газохроматографический метод определения стирола, нитрила акриловой кислоты, метилового эфира метакриловой кислоты, этилбензола и других неполимеризующихся примесей в воде, контактировавшей с полистирольными пластиками 20

8.6. Определение акрилонитрила газохроматографическим методом 26

8.7. Определение нитрила акриловой кислоты колориметрическим методом 29

8.8. Колориметрический метод определения метилового эфира метакриловой кислоты (в воде, 0,5 %-ном растворе уксусной кислоты, содержащем 2 % натрия хлористого) 31

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Председателя Государственного комитета санитарно-эпидемиологического надзора Российской Федерации – заместитель Главного государственного санитарного врача Российской Федерации

С. В. Семенов

15 марта 1996 года

МУК 2.3.3.052—96

Дата введения – с момента утверждения

2.3.3. ТАРА, ПОСУДА, УПАКОВКА, ОБОРУДОВАНИЕ И ДРУГИЕ ВИДЫ ПРОДУКЦИИ, КОНТАКТИРУЮЩИЕ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола

Методические указания

1. Область применения

1.1. Методические указания предназначены для центров государственного санитарно-эпидемиологического надзора и других организаций, осуществляющих контроль за соответствием гигиеническим требованиям изделий из полистирола и сополимеров стирола, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами.

2. Нормативные ссылки

В настоящих методических указаниях использованы следующие нормативные документы.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Госкомсанэпиднадзора России.

2.1. Санитарные нормы. Допустимые количества миграции (ДКМ) химических веществ, выделяющихся из полимерных и других материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, и методы их определения, утвержденные Главным государственным санитарным врачом СССР 31 декабря 1986 г., № 4240—86, СанПиН 42—123—4240—86.

2.2. ГОСТ 22648—77. Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей.

2.3. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, утвержденная Минздравом СССР 2.02.71, № 880—71.

2.4. Методические указания по гигиенической оценке качества полистирольных пластиков, согласованные зам. Главного государственного санитарного врача СССР 28 июня 1973 г., г. Черкассы – 1974 г.

2.5. Методические рекомендации по определению стирола в пищевых продуктах методом газожидкостной хроматографии. Утверждены Минздравом СССР 8 июня 1981 г., № 2406—81.

3. Гигиенические требования к изделиям из полистирола и сополимеров стирола, предназначенным для контакта с пищевыми продуктами

3.1. Полимерные материалы и изделия из них, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, должны иметь гигиенический сертификат. Сертификат получают материалы и изделия, прошедшие гигиенические исследования и получившие положительное заключение.

3.2. Поверхность изделий из полистирола и сополимеров стирола должна быть ровной, гладкой, однотонной. Не допускается наличие шероховатостей, наплывов, раковин, трещин. Изделия не должны иметь запаха выше 1 балла.

3.3. Конструкция изделий длительного пользования не должна затруднять процесс мойки и чистки.

3.4. При контакте изделий с модельными средами и пищевыми продуктами не должен изменяться внешний вид исследуемых образцов и органолептические свойства модельных сред и продуктов питания.

Миграция вредных веществ не должна превышать установленных ДКМ, указанных в СанПиН 42—123—4240—86.

3.5. Выпуск изделий из полистирола и сополимеров стирола для пищевой промышленности и быта должен проводиться только при наличии нормативно-технической документации на

материал и готовые изделия при строгом соблюдении оптимальных технологических режимов.

3.6. На изделиях, разрешенных для использования в пищевой промышленности и быту, должна быть соответствующая маркировка с указанием области применения («для сыпучих продуктов», «не для жирных продуктов» и др.).

3.7. Если в рецептуру полимерного материала входят вещества с неизвестной токсичностью, на которые отсутствуют ДКМ и методы их определения в вытяжках, если в процессе эксплуатации изделий не исключена возможность деструкции материала с образованием неизвестных продуктов и если изделия предполагается изготовлять из полимерного материала, выработанного по новой рецептуре или с использованием новых технологических приемов, необходимо проведение токсикологического эксперимента с целью исключения возможного неблагоприятного действия на организм суммы веществ, миграция которых возможна в пищевой продукт (или модельный раствор).

4. Порядок представления образцов на исследование

4.1. Исследования по гигиенической оценке изделий из полистирола и сополимеров стирола, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, проводятся научно-практическим Центром гигиенической экспертизы, научно-исследовательскими институтами, а также краевыми и областными центрами государственного санитарно-эпидемиологического надзора, кафедрами гигиены медицинских институтов и в порядке заключения хозяйственного договора заинтересованных организаций с учреждениями Госсанэпиднадзора России.

4.2. Для проведения исследований заинтересованная организация направляет в учреждения Госкомсанэпиднадзора России письмо с просьбой выдать гигиенический сертификат на изделие из полимерного материала и представляет при этом образцы изделий и следующие сведения:

а) наименование материала, из которого изготовлено изделие, его марку, ГОСТ или ТУ на материал и изделие;

б) рецептуру материала, использованную для изготовления представленных для исследования образцов, с указанием торговых и химических названий ингредиентов, ГОСТов или ТУ на них. Должны быть указаны остаточные количества мономера;

в) краткое описание технологии изготовления материала и образцов с обязательным указанием температурных режимов;

г) физико-химическая характеристика материала;

д) условия эксплуатации изделия (время контакта с пищевыми продуктами, температурный режим и т. д.);

е) с какими пищевыми продуктами будет контактировать изделие и соотношение площади поверхности изделия и веса (или объема) пищевого продукта.

4.3. *Количество образцов, необходимых для испытания*, зависит от характера и объема исследования и согласовывается заинтересованной организацией с исполнителем.

4.4. В тех случаях, когда в состав рецептуры входят малоизвестные ингредиенты, и в методических указаниях отсутствует метод их определения, ведомственные институты и лаборатории должны разработать чувствительные методы их определения в модельных растворах и представить вместе с вышеуказанными материалами на утверждение.

4.5. Если изделие изготовлено из импортных материалов, необходимо представить следующие сведения:

а) указание о качественном составе материала;

б) документ, подтверждающий, что данный материал допущен для контакта с пищевыми продуктами в экспортирующей стране (с какими продуктами);

в) заключение о его безвредности с результатами исследований.

5. Подготовка образцов к исследованию

Перед исследованием образцы изделий моют теплой водопроводной водой с помощью кусочка марли или ваты, а затем ополаскивают дистиллированной водой и высушивают на воздухе при комнатной температуре.

Дальнейшая работа по подготовке образцов к исследованию проводится в зависимости от условий ожидаемой эксплуатации.

Изделия, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, имеющими влажность свыше 15 %, подвергают обработке определенными модельными средами, выбранными в зависимости от того, для контакта с какими пищевыми продуктами предполагается использовать данное изделие (таблица 1).

Обработка изделий модельными растворами проводится при определенной экспозиции и температуре (таблица 2, 3) с учетом площади поверхности образца. Площадь поверхности образца рассчитывают обычным геометрическим способом с известным приближением. Если образец представлен на исследование в виде пластин небольшого размера, то его полностью погружают в модельные растворы и при этом рассчитывают площадь его поверхности с 2-х сторон. Соотношение площади заливаемой

поверхности к объему модельного раствора берут из расчета 2 : 1.

Таблица 1

Наименование модельных сред, используемых при исследовании изделий из полистирола и сополимера стирола

Перечень продуктов, для контакта с которыми предназначены изделия	Модельные среды, имитирующие пищевые продукты
Мясо, рыба свежие, молоко, молочнокислые продукты, колбасы вареные	Дистиллированная вода, 0,3 %-ный раствор молочной кислоты
Фрукты, ягоды, фруктово-овощные соки, безалкогольные напитки	Дистиллированная вода, 0,5 %-ный раствор лимонной кислоты
Готовые блюда	Дистиллированная вода, 0,5 %-ный раствор уксусной кислоты
Овощи маринованные, квашенные, томат-паста и др.	Дистиллированная вода, 0,5 %-ный раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % поваренной соли

Если же образец велик или представлен в виде готового изделия, то модельными средами заливается только внутренняя поверхность изделий и, следовательно, учитывается при расчете площади только внутренняя контактирующая поверхность. Такие образцы наполняют модельными средами доверху и плотно закрывают крышками.

После соответствующей экспозиции полученные вытяжки переливают в колбы с притертыми пробками и подвергают органолептическому и химическому анализу.

При исследовании изделий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами с влажностью менее 15 %, используется способность пищевых продуктов сорбировать летучие вещества, выделяющиеся из полимерных материалов. В качестве сорбента применяют продукты, которые предполагается использовать для контакта с данным изучаемым материалом.

В исследуемый образец емкости помещают тот или иной продукт, закрывают крышкой или стеклянной пластиной. При исследовании отдельных деталей образец вместе с пищевым продуктом помещают в герметично закрывающийся эксикатор. При этом соотношение площади поверхности образца к объему эксикатора должно быть 1 : 2,5.

Время экспозиции такое же, как и для изделий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами с влажностью

выше 15 % (таблица 2). В аналогичных условиях проводят контрольный опыт, помещая продукт в эксикатор без образца.

После соответствующей экспозиции проводят органолептические исследования образца, пользуясь для сравнения контрольным пищевым продуктом.

Проводится также определение летучих веществ, выделяемых образцом в воздушную среду и адсорбция которых возможна пищевыми продуктами. Для этого в герметично закрывающийся эксикатор вместе с исследуемым образцом помещают модельные растворы в 5-ти химических стаканах диаметром, равным 5—7 см, содержащим по 100 $см^3$ модельного раствора. Соотношение площади образца к объему эксикатора должно быть 1 : 2,5. Экспозиция и температурный режим выбирается в зависимости от условий эксплуатации изделия с некоторой аггравацией (таблицы 2, 3).

Таблица 2

Продолжительность контакта изделий с модельными растворами в зависимости от эксплуатации

Время предполагаемого контакта пищевого продукта с изделием	Экспозиция при исследовании
Кратковременный (менее 1 мин)	10 мин
До 10 мин	2 часа
До 2-х часов	1 сутки
До 48 часов	3 суток
Свыше 2-х суток	10 суток

Таблица 3

Температурный режим при исследовании изделий в зависимости от условий эксплуатации

Температурный режим при эксплуатации изучаемого изделия	Температура модельных сред при исследовании изделия
Температура окружающей среды	Изделия обрабатывают модельными средами комнатной температуры и далее выдерживают при тех же условиях
Контакт с горячей пищей (с готовыми блюдами)	Изделия обрабатывают модельными средами, имеющими температуру 80 °С, и далее выдерживают при комнатной температуре

6. Порядок проведения и объем исследований

6.1. Исследования начинают с визуального осмотра образца. Обращают внимание на цвет наружной и внутренней поверхности и характер поверхности (гладкая, шероховатая, неровная и т. д.); отмечают запах образца: интенсивность в баллах (таблица 4) и характер (фенольный, ароматический, посторонний и т. д.).

6.2. При органолептических исследованиях образца после обработки модельными растворами отмечают, не произошло ли изменение его цвета, не появился ли запах и т. д. При характеристике модельных растворов после контакта с образцом (далее «вытяжек») определяют интенсивность запаха, наличие осадка, мути и цвет. В водных вытяжках исследуют вкус и привкус (таблица 4).

Исследования запаха и привкуса проводят методом закрытой дегустации при участии не менее 5 человек.

В дегустации могут участвовать только лица, которые четко различают запах, вкус и привкус.

Характер запаха выражают описательно – ароматический, неопределенный и посторонний и др.

Интенсивность привкуса и запаха выражают в баллах. Для определения постороннего запаха и привкуса берут 4 колбы с притертыми пробками, одинаковые по форме и объему. В три сосуда вносят по 50 $см^3$ контрольного модельного раствора, в четвертый – такое же количество вытяжки. Каждый дегустатор открыто знакомится с запахом и вкусом контрольной пробы. При легком встряхивании колбы дегустатор делает неглубокий вдох воздуха из нее и определяет запах. Для определения привкуса 10—15 $см^3$ контрольной пробы дегустатор набирает в рот, не проглатывая несколько секунд держит, затем выплевывает.

После этого перед дегустатором ставят три колбы с двумя контрольными и одной опытной пробой, которые не расшифрованы, и проводится закрытая дегустация.

Таблица 4

Определение интенсивности запаха (вкуса и привкуса)

Интенсивность запаха (вкуса и привкуса), балл	Характеристика	Характер и проявление запаха (вкуса и привкуса)
0	Никакого запаха (вкуса и привкуса)	Отсутствие ощутимого запаха (вкуса и привкуса)
1	Очень слабый запах (вкус и привкус)	Запах (вкус и привкус), обычно не замечаемые, но обнаруживаемые опытным исследователем
2	Слабый запах (вкус и привкус)	Запах (вкус и привкус), обнаруживаемые опытным дегустатором, если обратить на это его внимание
3	Заметный запах (вкус и привкус)	Запах (вкус и привкус), легко замечаемые и могущие вызвать неодобрительный отзыв
4	Отчетливый запах (вкус и привкус)	Запах (вкус и привкус), обращающие на себя внимание, вызывающие отрицательный отзыв
5	Очень сильный запах (вкус и привкус)	Запах (вкус и привкус) настолько сильные, что вызывают неприятное ощущение

Из всех полученных результатов определения запаха и привкуса выводится среднее арифметическое значение, выраженное целым числом и его десятыми долями.

При наличии запаха и привкуса интенсивностью более 1,0 балла образец считается не отвечающим гигиеническим требованиям, дальнейшие исследования прекращаются.

7. Оценка полученных данных

7.1. При гигиенической оценке изделий, изготовленных из полистирола и сополимеров стирола, учитывается весь комплекс проведенных исследований: органолептических, санитарно-химических и, если проводились, токсикологических.

7.2. Если исследуемый образец не имеет запаха выше 1 балла, а модельные растворы после контакта с образцом не изменили свои органолептические свойства, не приобрели

запаха или вкуса выше 1 балла и постороннего привкуса и если миграция химических веществ из образца в модельные среды не превышает допустимых количеств миграции (ДМК), образец признается отвечающим гигиеническим требованиям и пригодным для использования по назначению.

Допустимые количества миграции (ДМК)

Химическое вещество	ДКМ, мг/дм
Акрилонитрил[x)]	0,02
Метилметакрилат[x)]	0,25
Стирол	0,01
[x)] *Определяется при санитарно-химической оценке изделий из сополимеров стирола.*	

8. Химические исследования вытяжек

8.1. Спектрофотометрический метод определения стирола в модельных средах, имитирующих пищевые продукты (вода, 2 %-ный раствор уксусной кислоты, 0,3 %-ный раствор молочной кислоты)

Метод основан на дистилляции летучей части вытяжки и измерении оптической плотности полученного дистиллята на спектрофотометре при λ = 247 нм.

Предел обнаружения стирола 0,01 мг/дм^3. Относительная ошибка определения составляет ±20 %.

Этилбензол в концентрации до 5 мг/дм^3 не мешает определению.

Реактивы и растворы

Стирол, ГОСТ 10003—90, перегнанный.

Спирт этиловый ректификованный технический, ГОСТ № 18300—87, 96 %-ный, перегнанный.

Основной стандартный раствор стирола в этиловом спирте.

Для приготовления раствора в мерную колбу, вместимостью 25 см^3, вносят 10—15 см^3 этилового спирта и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 4—5 капель стирола мерную колбу вновь взвешивают и доводят объем раствора до метки этиловым спиртом. Концентрацию стирола в растворе (мг/см^3) находят путем деления разности двух взвешиваний на объем мерной колбы.

Рабочие стандартные растворы стирола концентрацией 0,1 и 0,01 мг/см^3 готовят перед определением путем соответствующего разбавления основного раствора этиловым спиртом.

Приборы и посуда

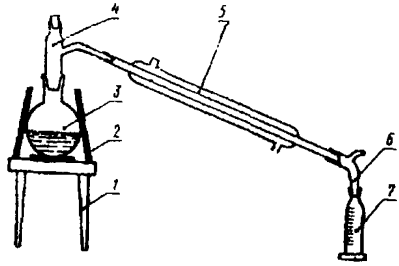
Перегонная установка на шлифах

Колбы мерные, ГОСТ 1770—74Е, вместимостью 25 см^3.

Пипетки, ГОСТ 1770—74Е, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770—74Е, вместимостью 100 и 200 см^3.

Спектрофотометр СФ—16 или другого типа с областью измерения от 190 нм.



Черт. 1. Перегонная установка на шлифах

1 - электроплитка; 2 - асбест; 3 - колба со шлифом по ГОСТу 25336—82Е; 4 - насадка по ГОСТу 25336—82Е; 5 - холодильник по ГОСТу 25336—82Е; 6 - алонж по ГОСТу 25336—82Е; 7 - цилиндр мерный по ГОСТу 1770—74Е.

Построение градуировочного графика

В ряд круглодонных колб, вместимостью 500 см^3, вносят по 200 см^3 модельного раствора и стандартный раствор стирола (концентрацией 0,01 и 0,1 мг/дм^3) с таким расчетом, чтобы содержание стирола в последующих пробах составляло 0; 0,002; 0,005; 0,007; 0,010; 0,020 мг. Перемешивают содержимое каждой колбы и соединяют ее с прямым холодильником с помощью съемной насадки Вюрца. Затем отгоняют 25 см^3 дистиллята и измеряют его оптическую плотность на спектро-

фотометре при λ = 247 нм в цилиндрических кюветах с рабочей длиной 50 мм на фоне дистиллята, отогнанного из 200 $см^3$ модельного раствора, не содержащего стирол.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают оптическую плотность (Д), по оси абсцисс - концентрацию стирола (С) в пересчете на 1 $дм^3$ вытяжки.

Ход определения

В круглодонную колбу, вместимостью 500 $см^3$, вносят 200 $см^3$ вытяжки из полистирольного пластика, отгоняют 25 $см^3$ дистиллята и измеряют его оптическую плотность, как указано выше. В качестве эталона сравнения используют дистиллят, отогнанный из контрольного модельного раствора, не бывшего в контакте с полистиролом.

Концентрацию стирола в пробе (С, мг/дм) находят по градуировочному графику Д=f(C) зависимости оптической плотности от концентрации мономера.

8.2. Спектрофотометрический метод определения стирола, акрилонитрила и метилметакрилата в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом или с метилметакрилатом

Метод заключается в дистилляции летучей части вытяжки и измерении плотности полученного дистиллята на спектрофотометре при λ 195, 203 и 247 нм.

Предел обнаружения стирола - 0,005 $мг/дм^3$, метилметакрилата - 0,010 $мг/дм^3$ и акрилонитрила - 0,002 $мг/дм^3$. Относительная погрешность определения - 20 %.

Реактивы и растворы

Стирол, ГОСТ 10003—90, перегнанный.

Нитрил акриловой кислоты, ГОСТ 10558—80Е, перегнанный.

Эфир метиловый метакриловой кислоты (метилметакрилат), ГОСТ 20370—74Е, перегнанный.

Спирт этиловый ректификованный технический, ГОСТ 18300—87, 96 %-ный, перегнанный.

Раствор стирола основной в этиловом спирте (приготовление в разделе 8.1, «Реактивы и растворы»).

Основные растворы акрилонитрила и метилметакрилата в дистиллированной воде готовят аналогично.

Рабочие стандартные растворы стирола, акрилонитрила и метилметакрилата готовят перед определением разбавлением основных растворов соответственно этиловым спиртом и водой.

Посуда и приборы перечислены в разделе 8.1, «Приборы и посуда».

Ход определения

В круглодонную колбу перегонной установки (черт. 1), вместимостью 500 $см^3$, вносят 200 $см^3$ вытяжки из акрилонитрилбутадиенстирольного пластика (АБС-пластика), сополимера стирола с акрилонитрилом или метилметакрилатом и отгоняют 24 $см^3$ дистиллята на песчаной бане в мерный цилиндр, вместимостью 25 $см^3$, содержащий 1 $см^3$ дистиллированной воды. Для более полного поглощения применяют алонж с вытянутым капилярным концом диаметром 3—4 мм, доходящим до дна цилиндра.

Затем измеряют оптическую плотность дистиллята на спектрофотометре в цилиндрических кюветах с рабочей длиной 50 мм при $\lambda = 195$ и 247 нм для сополимеров стирола с акрилонитрилом и АБС-пластика или при $\lambda = 203$ и 247 нм для сополимера стирола с метилметакрилатом.

В качестве раствора сравнения используют дистиллят, отогнанный из 200 $см^3$ дистиллированной воды, выдержанной в условиях, при которых получена вытяжка.

Обработка результатов

Концентрация акрилонитрила (C_1), стирола (C_2), метилметакрилата (C_3) мг/дм вычисляют по формулам:

$$C_1 = \frac{Д_{см}^{195} - K_2^{195} \cdot C \cdot 1}{K_1^{195} \cdot 1};$$

$$C_2 = \frac{Д_{см}^{247}}{K_2^{247} \cdot 1};$$

$$C_3 = \frac{Д_{см}^{203} - K_2^{203} \cdot C_2 \cdot 1}{K_1^{203} \cdot 1},$$

где $Д_{см}^{195}$; $Д_{см}^{247}$; $Д_{см}^{203}$ – оптические плотности дистиллятов вытяжек из сополимеров при λ =195, 247 и 203 нм;

K_1^{195}; K_2^{203} – коэффициенты погашения акрилонитрила и метилметакрилата при λ =195, 203 нм, дм^3/мг·см;

K_2^{195}; K_2^{203}; K_2^{247} – коэффициенты погашения стирола при λ = 195, 203, 247 нм, дм^3/мг·см;

1 – длина кюветы, см.

Для определения коэффициентов погашения акрилонитрила, стирола и метилметакрилата в дистиллятах их растворов в круглодонную колбу, вместимостью 500 см^3, вносят 200 см^3 воды и последовательно рабочие растворы стирола в концентрации, соответствующей 0,005; 0,010; 0,050; 0,100 и 0,200 мг/дм^3. Затем отгоняют 24 см^3 дистиллята, как указано выше (раздел 8.2, «Ход определения»).

Определение коэффициентов погашения акрилонитрила и метилметакрилата проводят аналогичным образом.

Оптическую плотность дистиллятов растворов стирола измеряют в ультрафиолетовой области спектра при длинах волн 195, 203 и 247 нм; акрилонитрила – при 195 нм; метилметакрилата – при 203 нм относительно дистиллятов, отогнанных из 200 см^3 дистиллированной воды или другого модельного раствора, не содержащих мономеров (стирола, акрилонитрила и метилметакрилата).

Коэффициенты погашения (К) вычисляют по формуле

$$K = \frac{Д}{C \cdot 1},$$

где С – концентрация стирола, акрилонитрила или метилметакрилата, мг/дм^3;

Д – оптическая плотность дистиллятов;

1 – длина кюветы, см.

8.3. Спектрофотометрический метод определения стирола в пищевых продуктах (молоко, кефир, творог и другие молочные продукты, плавленые сыры, сливочное и подсолнечное масло, различные жиры, мясо, рыба, фруктовые соки)

Метод основан на извлечении стирола из пищевых продуктов путем азеотропной разгонки с метиловым спиртом и последующим определением оптической плотности азеотропного дистиллята на спектрофотометре при λ = 248 нм. Предел обнаружения стирола 0,05 мг/кг (мг/дм^3).

Реактивы и растворы

Метиловый спирт, ГОСТ 6995—77, перегнанный и дважды перегнанный.

Стандартные растворы стирола в метиловом спирте с концентрацией 0,1 и 0,01 мг/дм^3.

Натрий N, N-диэтилдитиокарбамат 3-х водный, ГОСТ 8864—71, в перегнанном метиловом спирте (применяется как ингибитор), 0,01 %-ный раствор.

Кальций хлористый технический, ГОСТ 450—77, 20 %-ный водный раствор.

Приборы и посуда

Перегонная установка на шлифах (черт. 1).

Спектрофотометр СФ—16 или другого типа с областью измерения от 190 нм.

Колбы, ГОСТ 1770—74Е, вместимостью 50 и 250 см^3, с пришлифованными пробками.

Цилиндры, ГОСТ 1770—74Е, вместимостью 50 см^3, с пришлифованными пробками.

Воронки стеклянные, ГОСТ 1770—74Е.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика навеску пищевого продукта 50 г* размельчают и помещают в круглодонную колбу, вместимостью 500 см^3. Приливают 50 см^3 0,01 %-ного метанольного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и вносят соответствующие объемы стандартного раствора стирола в метаноле (концентрация 0,01 и 0,1 мг/дм^3) с таким расчетом, чтобы содержание мономера возрастало в последующих пробах таким образом: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 и 2,0 мг/кг (мг/дм^3). Закрыв колбу пробкой, встряхивают содержимое в течение 1 минуты, добавляют в нее 50 см^3 дистиллированной воды (при анализе молока, простокваши, рыбы, сливочного масла добавляют 1 см^3 20 %-ного раствора кальция хлористого) и снова встряхивают в течение 1 минуты. Затем в колбу опускают 30—40 капилляров для равномерного кипения, со-

* Жидкие продукты берут по объему (50 см^3).

единяют колбу с прямым холодильником с помощью съемной насадки Вюрца и отгоняют на водяной бане 50 $см^3$ азеотропной смеси стирола с метанолом, собирая ее в мерный цилиндр. После перегонки каждой пробы удаляют остатки из круглой колбы и споласкивают ее дистиллированной водой.

На спектрофотометре в цилиндрических кюветах длиной 50 мм при λ=248 нм поочередно замеряют оптическую плотность контрольной и рабочих проб относительно дважды перегнанного метанола. Затем по полученным значениям оптической плотности строится график зависимости

$$\Delta Д = f(C) ,$$

где $\Delta Д$ – разность оптической плотности пробы и контроля;
С – концентрация стирола в пробе, мг/кг (мг/$дм^3$).

Для всех исследованных продуктов соблюдается закон Бера в интервале концентраций 0,5—2,0 мг/$дм^3$.

Ход определения

Определение стирола, мигрировавшего из полистирольной упаковки в пищевой продукт, проводится так же, как при построении градуировочного графика. Параллельно проводят контрольный опыт с использованием чистого пищевого продукта, не бывшего в контакте с полистиролом. Определив оптическую плотность пробы и контроля и вычислив разницу между ними ($\Delta Д$), находят концентрацию стирола по градуировочному графику.

8.4. Определение стирола в пищевых продуктах методом газожидкостной хроматографии (Метод утвержден Минздравом СССР 08.06.81, № 2406—81)

Метод заключается в концентрировании стирола, присутствующего в молоке, сметане, твороге, плавленом сыре, простокваше и сливочном масле, путем отгона стирола из пищевого продукта с парами воды и хроматографировании паровой фазы, приведенной в равновесие с исследуемой жидкостью.

Предел обнаружения стирола 0,01 мг/$дм^3$ или 0,001 мг на 100 г продукта.

Реактивы и растворы

Стирол, ГОСТ 10003—90, перегнанный

Пищевые продукты (молоко, творог, сыр плавленый, сливочное масло, простокваша).

Хлороформ, ГОСТ 20015—88, х. ч., перегнанный

Кальций хлористый технический, ГОСТ 450—77, 10 %-ный водный раствор.

Основной стандартный раствор стирола в хлороформе. Для его приготовления в мерную колбу, вместимостью 25 $см^3$, вносят 15—20 $см^3$ хлороформа и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 4—5 капель стирола мерную колбу вновь взвешивают и доводят до метки хлороформом. Концентрацию стирола находят путем деления разности 2-х взвешиваний на объем мерной колбы.

Рабочий стандартный раствор в воде с концентрацией 2 $мг/дм^3$ готовят путем разбавления некоторого количества (но не более 2-х $см^3$ основного раствора).

Посуда и приборы

Перегонная установка на шлифах, (черт. 1).

Хроматограф газовый с ДИП.

Пробки из вакуумной резины.

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика рабочий стандартный раствор стирола в воде в количестве 0,5; 1; 2; 3 и т. д. $см^3$ вносят в 100 $см^3$ молока (100 г масла, 100 г сыра и 100 г простокваши). Пробы тщательно перемешивают с 50 $см^3$ воды в круглодонных колбах емкостью 250 $см^3$ и, добавив 2 $см^3$ $CaCl_2$ к молоку, сыру или простокваше, начинают отгонку стирола с парами воды. Отогнанную часть жидкости – 20 $см^3$ – помещают в колбочку объемом 50 $см^3$, которую закрывают специальной пробкой из вакуумной резины и термостатируют при 80 °С в течение 15 минут. Медицинским шприцем емкостью 10 $см^3$ отбирают, проколов пробку, 4 $см^3$ паровой фазы над жидкостью со стиролом и вводят в хроматограф.

Площадь пика стирола вычисляют путем умножения высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают площадь в мм^2, по оси абсцисс – концентрацию стирола в мг/100 г продукта или в мг/100 см^3 молока.

Условия хроматографирования

Колонка из нержавеющей стали длиной 2 метра и внутренним диаметром 3 мм заполнена полиэтиленгликольадипинатом (10 % вес), нанесенным на сферохром (0,20–0,25 см).

Температура колонки – 100 °С.

Температура испарителя – 150 °С.

Скорость газа-носителя аргона 15 см^3/мин.

Скорость потока водорода – 33 см^3/мин.

Скорость потока воздуха – 433 см^3/мин.

Время анализа одной пробы – 30 мин.

Ход определения

100 г творога, сыра, простокваши или 100 см^3 молока анализируют, как описано выше.

Содержание стирола определяется с помощью градуировочных графиков, построенных в координатах S=f (C).

Метод пригоден для определения стирола в рыбе, мясе, фруктовых соках, в морковно-яблочном пюре, хлебе, булке, печенье, воде.

Описанный прием анализа можно применить и к другим пищевым продуктам, убедившись предварительно, что на хроматограмме паров отгона этого продукта место выхода стирола свободно от пиков примесей.

8.5 Газохроматографический метод определения стирола, нитрила акриловой кислоты, метилового эфира метакриловой кислоты, этилбензола и других неполимеризующихся примесей в воде, контактировавшей с полистирольными пластиками

Метод заключается в термостатировании 10 см^3 дистиллированной воды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами полистирольного пластика, в стеклянной герметично закрытой емкости до установления равновесия между жидкой и газовой фазами с последующим газохроматографическим анализом паровой фазы.

Предел обнаружения этилбензола в водных вытяжках – 0,001 мг/дм^3, стирола, актилонитрила и метилметакрилата – 0,002 мг/дм^3.

Относительная ошибка определения не должна превышать 15 %.

Реактивы и растворы

Стирол, ГОСТ 10003—81, свободный от полимера. При добавлении к 1 $см^3$ стирола 5 $см^3$ этилового спирта (ГОСТ 18300—87) не должно наблюдаться помутнение раствора.

Этилбензол технический, ГОСТ 9385—77.

Нитрил акриловой кислоты технический, ГОСТ 11097—86.

Эфир метиловой метакриловой кислоты, ГОСТ 20370—74.

Спирт этиловый ректификованный технический, ГОСТ 18300—87, перегнанный.

Стандартный раствор стирола (этилбензола) в этаноле концентрации от 0,3 до 0,5 мг/$см^3$. Для его приготовления в пикнометр вместимостью 25 $см^3$ вносят 10—15 $см^3$ перегнанного этанола и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака. После добавления 8—14 $мм^3$ стирола (этилбензола) пикнометр вновь взвешивают и доводят объем раствора до метки этанолом. Концентрацию вещества в растворе находят путем деления разности результатов двух взвешиваний на объем пикнометра.

Стандартный раствор акрилонитрила (метилметакрилата) в воде концентрации от 0,3 до 0,5 мг/$см^3$, готовят аналогично.

Твердый носитель диатомитовый, динохром-Н, или другие подходящие носители с частицами размером от 0,20 до 0,315 мм.

Неподвижная фаза - полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), ч. д. а. или полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС), ч. д. а.

Аргон, ГОСТ 10157—79, газообразный, высшего сорта или азот, ГОСТ 9293—74, газообразный.

Воздух сжатый, ГОСТ 17433—80.

Водород технический, ГОСТ 3022—80, марки А или марки Б.

Посуда и приборы

Шприцы медицинские типа «Рекорд» вместимостью 5 и 10 $см^3$ и микрошприцы МШ—1 и МШ—10 вместимостью 1 и 10 $мм^3$.

Склянки вместимостью 40 $см^3$, закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия

проб шприцем. Для уплотнения в крышку вставляют прокладку из инертной термостойкой резины на основе силиконового каучука марки СКТ. Под резиновую прокладку помещают снизу фторопластовую пленку либо алюминиевую фольгу для предотвращения процессов сорбции-десорбции между резиной и испытуемой пробой и снижения «фона».

Ультратермостат, обеспечивающий нагрев до температуры 200 °С.

Водяная баня с контактным термометром или термостат колонок хроматографа.

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (Цвет—102, Цвет—110 и т. п.).

Ткани фильтровальные из стеклянных крученых комплексных нитей, ГОСТ 10146—74.

Ацетон, ГОСТ 2603—79.

Приготовление насадки для колонки хроматографа

Твердый носитель высушивают в термостате при температуре (200±2) °С в течение 1,5—2,0 ч, после чего его пропитывают ПЭГА или ПЭГС из расчета 15 г неподвижной фазы на 85 г твердого носителя. ПЭГА или ПЭГС растворяют в ацетоне, в полученный раствор помещают твердый носитель и оставляют на 1,0—1,5 ч. Растворитель берут в таком объеме, чтобы твердый носитель находился под слоем жидкости. После пропитки твердого носителя растворитель удаляют выпариванием при температуре от 40 до 60 °С, периодически перемешивая насадку, или с помощью вакуума.

Заполнение колонки хроматографа насадкой и вывод хроматографа на рабочий режим

Приготовленной насадкой заполняют чистую и сухую колонку хроматографа, закрывают ее концы тампоном из стекловолокна и присоединяют к газовой линии хроматографа. Для стабилизации продувают ее инертным газом в течение 48 ч при температуре 150 °С, не соединяя колонку с детектором.

После продувки колонку соединяют с детектором, устанавливают рабочий режим хроматографа введением 0,1—0,5 мм^3 различных растворителей (ацетона, этанола и т. п.) до получения стабильной нулевой линии.

Проведение анализа

Перед проведением анализа лабораторную посуду тщательно моют с соблюдением требований, предъявляемых к микроанализу.

Медицинские шприцы разбирают, промывают проточной водой и 2—3 раза кипятят в свежих порциях дистиллированной воды.

Отбирают пипеткой 10 $см^3$ дистиллированной воды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с полистирольными образцами (усредненная проба), переносят в склянку вместимостью 40 $см^3$ и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и фторопластовой или из алюминиевой фольги прокладками толщиной не более 2 мм.

Затем склянку помещают в ультратермостат и выдерживают в течение 15 минут при температуре (95±2) °С. Заранее подогретым шприцем типа «Рекорд» (для этого в промежутках между анализами шприц в разобранном виде кладут на ультратермостат или испаритель хроматографа) набирают 5 $см^3$ воздуха и вводят в склянку.

Не вынимая иглы из склянки, отбирают 5 $см^3$ паровоздушной смеси. Перед отбором каждой пробы баллон шприца 10-кратно прокачивают сначала воздухом, а затем 2-кратно анализируемым паром внутри склянки. После отбора пробы пара ее необходимо сразу ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации на стенках шприца.

При хроматографировании используют металлическую колонку 3000 х 3 мм, заполненную твердым носителем с нанесенным на него ПЭГА или ПЭГС в качестве неподвижной фазы.

Хроматографирование проводят при следующих условиях:

температура:	
колонки	(95—100) °С,
испарителя	150 °С;
скорость потока:	
газа-носителя аргона или азота	30 $см^3$/мин,
водорода	30 $см^3$/мин,
воздуха	300 $см^3$/мин,
скорость движения диаграммной ленты	4 мм/мин,
чувствительность по шкале регистратора	10 А;
время удерживания:	
акрилонитрила	3 мин 40 с,
метилметакрилата	4 мин 15 с,

этилбензола 6 мин,
стирола 13 мин.

Допускается корректировка условий анализа при использовании различных видов хроматографов при условии полного разделения пиков компонентов смеси на хроматограммах (черт. 2, 3, 4).

Аналогично проводят анализ контрольной дистиллированной воды, используя для этого чистый шприц.

Концентрацию стирола, акрилонитрила, метилметакрилата и этилбензола находят по градуировочным графикам. Для их построения в склянку вместимостью 40 $см^3$ вносят 10 $см^3$ дистиллированной воды и плотно завинчивают ее крышкой с прокладками. С помощью микрошприца МШ—1 или МШ—10 вводят в воду стандартный раствор соответствующего мономера или этилбензола в количествах 0,2; 0,6; 1,0; 3,0; 5,0 $мм^3$, приблизительно соответствующих содержанию этих веществ в растворах от 0,005 до 0,150 $мг/дм^3$.

Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. При вводе стандартного раствора стирола (этилбензола) в герметичную склянку конец иглы шприца МШ—1 или МШ—10 погружают в дистиллированную воду, медленно спуская поршень во избежание барботирования смеси, и тщательно перемешивают. Затем склянку помещают в ультратермостат и далее поступают так же, как описано выше.

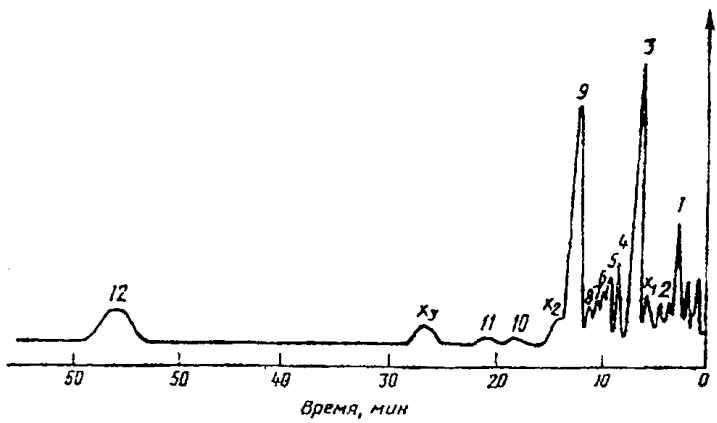
При хроматографировании растворов с более высокими концентрациями анализируемых веществ регистратор чувствительности переключают на более низкую чувствительность.

Измерив высоты (H, мм) или площади (S, $мм^2$) зарегистрированных детектором пиков стирола (акрилонитрила, метилметакрилата, этилбензола), строят градуировочные графики зависимости:

$$H = f(C) \text{ или } S = f(C),$$

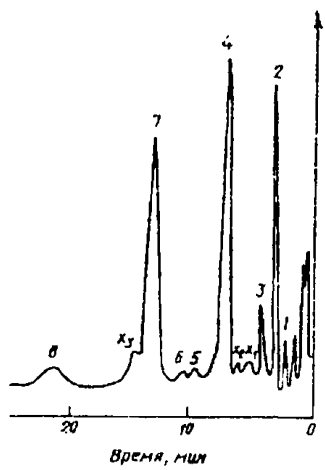
где C – концентрация искомого вещества, $мг/дм^3$.

При наличии в вытяжках из полистирольных пластиков других примесей для их определения строят градуировочные графики так, как описано выше. Порядок выхода компонентов на хроматограмме и время их удержания должны соответствовать представленным на черт. 2 и 3.



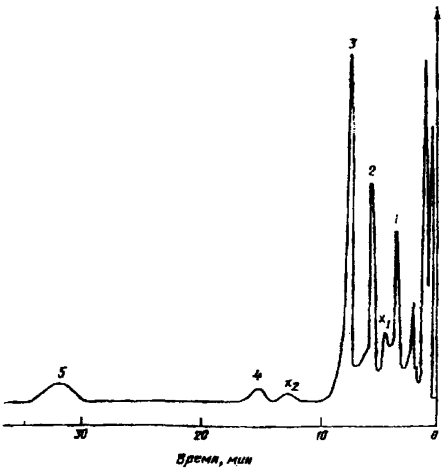
Черт. 2. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из полимера стирола

1 – бензол, 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – п-ксилол; 5 – м-ксилол; 6 – изопропилбензол; 7 – о-ксилол; 8 – н-пропилбензол, п-метилэтилбензол, м-этилтолуол; 9 – стирол; 10 – фенилацетилен; 11 – метилстирол; 12 – бензальдегид; X_1, X_2, X_3 – неидентифицированные компоненты.



Черт. 3. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из сополимеров стирола

1 – бензол; 2 – акрилонитрил; 3 – толуол; 4 – этилбензол; 5 – м-ксилол; 6 – изопропилбензол; 7 – стирол; 8 – L-метилстирол; X_1, X_2, X_3 – неидентифицированные компоненты.



Черт. 4. Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом

1 – бензол; 2 – акрилонитрил; 3 – метилметакрилат; 4 – этилбензол, 5 – стирол; X_1 и X_2 – неидентифицированные компоненты.

Если в водных вытяжках одновременно присутствуют акрилонитрил и метилметакрилат (например, в случае тройных сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом), то для лучшего разделения их пиков снижают температуру колонки до 70 °С, сохраняя все остальные параметры анализа. В этом случае время удерживания мономеров и примесей увеличивается (черт. 4).

8.6. Определение акрилонитрила газохроматографическим методом[*]

Метод основан на газохроматографическом определении нитрила акриловой кислоты (НАК) в паровоздушной смеси, образующейся над водными и масляными вытяжками из

---

* Ж. Гигиена и санитария, 1987.—№ 4.—С. 61.

полимерных материалов и над самим мономером, находящимся в герметично закрытых сосудах.

Нижний предел обнаружения акрилонитрила в воде 0,008 мг/дм^3, в масле и полимерном материале - 0,01 мг/кг.

Другие винилсодержащие компоненты исследуемых полимерных материалов, такие как стирол, L-метилстирол не мешают определению НАК.

Реактивы и растворы

Акрилонирил ч. д. а., перегнанный, ГОСТ 435—78.

Азот газообразный ос. ч., ГОСТ 9293—74.

Водород газообразный из баллонов, ГОСТ 3022—80.

Воздух газообразный из баллонов, ГОСТ 9—010—80.

Хроматон N-AW ДМСS (0,20—0,25 мм) с 15 % карбовакса 20 М.

Хромосорб W (60—80 меш) с 15 % апиезона L.

Твин-60 (полиоксиэтиленовый эфир монолауратсорбитана).

Брай-35 (полиоксиэтиленовый эфир лаурилового спирта).

Подсолнечное масло дезодорированное, через которое с помощью капилляра в течение 15—20 мин продували азот особой чистоты под давлением 0,5—0,1 атм для удаления низкокипящих примесей, мешающих определению НАК.

Приборы и посуда

Хроматограф типа «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 3 м, диаметром 0,3 см.

Шприцы медицинские вместимостью 2 см^3, ГОСТ 22090—83Е.

Дозирующее устройство типа «Микрогаз» или другие, основанные на использовании диффузионного эффекта.

Термостат.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770—74Е, вместимостью 25 см^3.

Ход определения

В стеклянные сосуды вместимостью 60 см^3 помещают 5 г измельченного анализируемого образца или по 10 см^3 водной или масляной вытяжки из исследуемого полимерного ма-

териала. Сосуды закрывают навинчивающимися крышками с прокладками из инертной термостойкой резины и помещают в термостат на 30 мин при температуре 90±4 °С.

Затем через отверстие в крышке отбирают медицинским шприцом 2 $см^3$ паровоздушной смеси и вводят в хроматограф.

В качестве неподвижной фазы используют карбовакс 20 М, нанесенный в количестве 15 % на хроматон N-AW ДМСS (0,2—0,25) мм.

Исследования проводят на стеклянной колонке длиной 3 м и диаметром 0,3 см при температуре колонки 60 °С и температуре испарителя 150 °С. Расход газа-носителя (азота) составляет 40 $см^3$/мин, водорода - 40 $см^3$/мин, воздуха - 400 $см^3$/мин.

В этих условиях время удерживания НАК составляет 5 мин 40 сек.

Применение в качестве неподвижных фаз 30 %-ной смешанной фазы, состоящей из Твина-60 (полиоксиэтиленовый эфир монолауратсорбитана) и Брая-35 (полиоксиэтиленовый эфир лаурилового спирта) в соотношении 1 : 1, нанесенной на хроматон N-AW ДМСS (0,16—0,20 мм), или 15 % апиезона L, нанесенного на твердый носитель хроносорб W (60—80 мм), позволяет проводить определение акрилонитрила и является более предпочтительным при определении мономера в водных и масляных вытяжках.

Количественную оценку уровня миграции НАК из полимерных материалов в воздух, водные и масляные вытяжки проводят по калибровочному графику, отражающему зависимость концентрации НАК в анализируемой пробе от высоты или площади пика на хроматограмме паровой фазы.

Для построения калибровочного графика в сосуды вместимостью 60 $см^3$, герметично закрытые навинчивающимися крышками с прокладками из инертной термостойкой резины, через отверстие в крышке микрошприцем вносят 5 мкл свеженеперегнанного НАК, что в пересчете на плотность соответствует 67 мкг/$см^3$.

Стандартные растворы НАК в воде и подсолнечном масле, приготовленные указанным выше способом, соответствуют концентрации 3,2 мкг/$см^3$.

Из приготовленных стандартных растворов посредством разбавления получают рабочие стандартные растворы НАК.

Для этой цели из готовых стандартных растворов через отверстие в крышке сосуда отбирают 20, 40, 60, 80 и 100 мкл и вносят поочередно в герметично закрытые пустые сосуды для

построения калибровочного графика по воздуху, и в сосуды с 10 $см^3$ дистиллированной воды и подсолнечного масла для построения калибровочного графика по модельным средам.

Внесенные количества соответствуют концентрации НАК 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 $мкг/см^3$ в воздухе и 0,006; 0,012; 0,018; 0,024; 0,03 $мкг/см^3$ в модельных средах.

Сосуды помещают в термостат на 30 мин и нагревают при температуре 90±4 °С.

Микрошприцем через отверстие в крышке отбирают 2 $см^3$ паровоздушной смеси и вводят в хроматограф.

Строят калибровочный график зависимости концентрации НАК от высоты пика в анализируемой пробе. Содержание мономера в исследуемых образцах полимерных материалов, водных и масляных вытяжках из них рассчитывают по калибровочному графику.

8.7 Определение нитрила акриловой кислоты колориметрическим методом

Метод основан на образовании бромистого циана при действии брома на нитрил акриловой кислоты. Бромистый циан при взаимодействии с пиридин-бензидиновым реактивом образует интенсивно окрашенное соединение. Чувствительность метода 0,25 мкг в пробе (0,025 $мг/дм^3$), ДКМ – 0,02 $мг/дм^3$.

Реактивы и растворы

Нитрил акриловой кислоты, ГОСТ 435—78, ч. д. а. Основной стандартный раствор – 100 мкг в 1 $см^3$ (сохраняется 5 суток). Рабочий стандартный раствор – 10 мкг в 1 $см^3$ готовят соответствующим разбавлением основного раствора.

Уксусная кислота ледяная, ГОСТ 61—75, ч. д. а., раствор 1 : 1.

Бром, ГОСТ 4109—79, ч. д. а. Раствор брома готовят растворением 0,5 $см^3$ брома в 50 $см^3$ уксусной кислоты, разбавленной 1 : 1 (сохраняется 3 суток).

Ацетат аммония, ГОСТ 3117—78, ч. д. а., 40 %-ный раствор.

Соляная кислота, ГОСТ 3118—77, уд. вес 1,19, х. ч. и 0,9 %-ный раствор.

Бензидин солянокислый, ч. д. а., 5 %-ный раствор в 0,9 %-ном растворе соляной кислоты.

Пиридин, ГОСТ 13647—78, ч. д. а. Готовят пиридиновый раствор, смешивая 60 $см^3$ пиридина и 40 $см^3$ дистиллирован-

ной воды, к которой добавляют предварительно 10 $см^3$ соляной кислоты, уд. в. 1,19.

Бензидин-пиридиновый реактив. Смешивают раствор пиридина с раствором бензидина из расчета 0,2 $см^3$ бензидина на 1 $см^3$ пиридина. (Готовят перед употреблением.)

Гидразин сернокислый, ГОСТ 5841—74, ч. д. а., 1 %-ный раствор.

Приборы и посуда

Колбы круглодонные со шлифом КТУ, ГОСТ 25336—82.

Холодильники прямые ГОСТ 25336—82.

Колбы КН-1-500-34/35-ТС, ГОСТ 25336—82.

Колбы мерные 1-100-2 или 2-100-2, ГОСТ 1770—74.

Цилиндры мерные 1-25 или 2-25; 1-50 или 2-50; 1-100 или 2-100, ГОСТ 1770—74.

Пипетки 4-1-1 или 5-1-1; 7-1-10 или 7-2-10, ГОСТ 20292—74.

Воронки В-25-38-ХС; В-35-ХС, ГОСТ 25336—82.

Пробирки колориметрические, ГОСТ 1770—74.

Ход определения

50 $см^3$ вытяжки помещают в круглодонную отгонную колбу вместимостью 150—200 $см^3$ и отгоняют 9 $см^3$ дистиллята в приемник с поглощением в 1 $см^3$ дистиллированной воды. Приемник при этом охлаждается льдом.

Для определения акрилонитрила из отгона берут по 2 $см^3$ раствора в колориметрические пробирки, добавляют в них по 0,4 $см^3$ раствора брома и 0,2 $см^3$ ацетата аммония. Через 15 мин вносят по каплям раствор сульфата гидразина до обесцвечивания брома и еще 2—3 капли сверх того. Затем прибавляют 1,5 $см^3$ дистиллированной воды и 4 $см^3$ бензидин-пиридинового реактива. Колориметрируют через 20 мин после прибавления последнего реактива при длине волны 540—550 нм в кювете с толщиной 20 мм по заранее построенному графику.

Количество нитрила акриловой кислоты, отвечающее найденной оптической плотности, находят по калибровочному графику, для построения которого измеряют оптические плотности растворов стандартной шкалы.

Контролем является аналогичная модельная среда, прошедшая через все те же стадии анализа, что и проба.

Шкала строится в интервалах; 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг в 2 $см^3$.

Стандартная шкала для определения нитрила акриловой кислоты

№ пробирок со стандартными растворами	0	1	2	3	4	5	6	7
Стандартный раствор нитрила акриловой кислоты (10 мкг в 1 $см^3$)	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Дистиллированная вода, $см^3$	2,0	1,95	1,9	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0
Содержание нитрила акриловой кислоты, мкг	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Расчет результатов:

x – $мг/дм^3$, количество нитрила акриловой кислоты в вытяжках;

a – мкг, количество нитрила акриловой кислоты, найденное в пробе (2 $см^3$);

5a – мкг, количество нитрила акриловой кислоты, найденное в 10 $см^3$ дистиллята, или в 50 $см^3$ вытяжки;

v – $см^3$ количество вытяжки, взятое для анализа (50 $см^3$).

$$X = 5\,a\,\frac{1000}{v}\;\frac{5a}{1000}\;\frac{a}{50}\;\frac{a}{10}\;\left(^{мг}/_{дм^3}\right)$$

8.8. Колориметрический метод определения метилового эфира метакриловой кислоты (в воде, 0,5 %–ном растворе уксусной кислоты, содержащем 2 % натрия хлористого)

Метод основан на гидролизе метилового эфира метакриловой кислоты (ММА) в щелочной среде. Образовавшийся при этом метиловый спирт окисляют до формальдегида, который затем определяют по реакции с хромотроповой кислотой (или ее динатриевой солью).

Предел обнаружения ММА – 0,1 мг/дм^3 или 1 мкг в анализируемом объеме проб (2 см^3).

Присутствие в вытяжках нитрила акриловой кислоты не мешает определению ММА. Определению мешает присутствие метилакрилата.

Реактивы и растворы

Калия гидроокись, ГОСТ 24363—80, х. ч., 40 %-ный раствор.

Серная кислота, ГОСТ 4204—77, концентрированная, d = 1,84 и 75 % по объему.

Калий марганцовокислый, ГОСТ 20490—75, х. ч., 0,5 %-ный раствор, свежеприготовленный.

Натрий сернистокислый (натрия сульфит), безводный, ГОСТ 5644—75, ч. д. а., 7 %-ный раствор, свежеприготовленный.

Хромотроповая кислота (или динатрисвая соль), ТУ—1419—89, 2 %-ный раствор, свежеприготовленный. Стандартный раствор ММА. В мерную колбу, вместимостью 50 см^3, наливают 10—15 см^3 дистиллированной воды и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 2—3 капель ММА мерную колбу вновь взвешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Концентрацию ММА в растворе (мг/см^3) находят путем деления разности двух взвешиваний на объем мерной колбы.

Рабочие стандартные растворы ММА с концентрацией 0,1 и 0,01 мг/см^3 готовят перед определением путем соответствующего разбавления основного раствора дистиллированной водой.

Приборы и посуда

Перегонная установка на шлифах.

Колбы мерные, ГОСТ 1770—74Е, вместимостью 25 см^3.

Колориметрические пробирки со шлифами, ГОСТ 1770—74Е.

Пипетки, ГОСТ 20292—74Е, вместимостью 1, 5 и 10 см^3.

Цилиндры мерные со шлифом, ГОСТ 1770—74, вместимостью 10—15 см^3.

Проведение анализа

В круглодонную колбу, вместимостью 150—200 $см^3$, вносят 50 $см^3$ модельного раствора, находившегося в контакте с изделиями из сополимера стирола с метилметакрилатом или из сополимера с метилметакрилатом и акрилонитрилом, надевают насадку Вюрца и присоединяют к прямому холодильнику. Затем отгоняют 9 $см^3$ дистиллята в мерный цилиндр, содержащий 1 $см^3$ дистиллированной воды. При этом на конец холодильника надевают алонж, доходящий до конца мерного цилиндра.

Для определения метилметакрилата в колориметрическую пробирку вносят 2 $см^3$ дистиллята, прибавляют 0,2 $см^3$ 40 %-ного раствора едкого калия, перемешивают и оставляют на 15 мин при комнатной температуре для гидролиза мономера. Затем в пробирки вносят по 0,5 $см^3$ 75 %-ного раствора серной кислоты и по 0,2 $см^3$ 0,5 %-ного калия марганцовокислого. Растворы перемешивают и через 5—6 минут вводят в пробирки по 0,15 $см^3$ 7 %-ного раствора натрия сернистокислого. Растворы в пробирках должны обесцвечиваться. После этого во все пробирки вносят по 0,5 $см^3$ 2 %-ного раствора хромотроповой кислоты (или его динатриевой соли) и 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты и помещают пробирки на кипящую водяную баню на 30 мин.

После прибавления каждого реактива пробу тщательно перемешивают.

По охлаждении пробирки измеряют оптическую плотность растворов при λ = 570 нм по сравнению с контрольным.

В качестве контроля используют дистиллят, отогнанный из модельного раствора, не бывшего в контакте с полимерным материалом.

Приготовление стандартной шкалы

Для приготовления стандартной шкалы стандартный раствор ММА в количестве 0,005; 0,010; 0,030; 0,040; 0,050 мг вносят поочередно в 50 $см^3$ дистиллированной воды, отгоняют 9 $см^3$ дистиллята в пробирку, содержащую 1 $см^3$ дистиллированной воды. Отбирают для анализа 2 $см^3$ отгона, прибавляют реактивы, как для опытной пробы. В качестве контроля используют дистиллят, отогнанный из дистиллированной воды или другого модельного раствора.

gost.e-ecolog.ru